

## PRODUCTION OF PERFLUOROCARBON POLYMER HAVING SULFONIC ACID TYPE FUNCTIONAL GROUP

Patent Number: JP6234816

Publication date: 1994-08-23

Inventor(s): TAMURA MASAYUKI; others: 02

Applicant(s): ASAHI GLASS CO LTD

Requested Patent:  JP6234816

Application Number: JP19930031241 19930127

Priority Number(s):

IPC Classification: C08F214/18; C08F2/06; C08F214/26; C08F216/14

EC Classification:

Equivalents: JP2780590B2

### Abstract

PURPOSE: To readily obtain a perfluorocarbon polymer having a sulfonic acid type functional group in high yield without using a solvent destroying the ozonosphere by carrying out the solution copolymerization of a perfluorocarbon monomer containing a sulfonic acid type functional group with a perfluoroolefin in a specific medium.

CONSTITUTION: A perfluorocarbon monomer containing a sulfonic acid type functional group (preferably a fluorovinyl compound, etc., of the formula) and a perfluoroolefin (preferably tetrafluoroethylene) are subjected to the solution polymerization using a hydrochlorofluorocarbon (preferably 1,1-dichloro-2,2,3,3,3-pentafluoropropane, etc.) as a medium to afford the objective polymer. The reaction is preferably carried out at 30-80 deg.C temperature under 2-30kg/cm<sup>2</sup> pressure by using disuccinoyl peroxide, etc., as a polymerization initiating source. The medium is used in an amount so as to afford <=10/1 polymerization ratio of the medium/perfluorocarbon monomer containing the sulfonic acid type functional group.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-234816

(43)公開日 平成6年(1994)8月23日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 08 F 214/18	MKK	9166-4 J		
2/06	MBA	7442-4 J		
	ZAB	7442-4 J		
214/26	MKQ	9166-4 J		
216/14	MKZ	6904-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数5 FD (全5頁)

(21)出願番号	特願平5-31241	(71)出願人	000000044 旭硝子株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目1番2号
(22)出願日	平成5年(1993)1月27日	(72)発明者	田村 正之 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社中央研究所内
(31)優先権主張番号	特願平4-356038	(72)発明者	三枝木 孝志 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社中央研究所内
(32)優先日	平4(1992)12月18日	(72)発明者	三宅 哉久 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社中央研究所内
(33)優先権主張国	日本 (JP)	(74)代理人	弁理士 泉名 謙治

(54)【発明の名称】スルホン酸型官能基を有するバーフルオロカーボン重合体の製造方法

(57)【要約】

【目的】大気中のオゾン破壊の恐れの大きい溶剤を使用せずにスルホン酸型官能基を有するバーフルオロカルボン酸重合体を容易にかつ高収率で製造する方法を提供する。

【構成】 $\text{CF}_3 = \text{CFOCF}_3$ ,  $\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_3$ ,  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{F}$ と  $\text{CF}_3 = \text{CF}_2$  とをハイドロクロロフルオロカーボンを媒体として溶液重合する。

1

2

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】スルホン酸型官能基含有バーフルオロカーボンモノマーとバーフルオロオレフィンを共重合せしめる方法において、ハイドロクロロフルオロカーボンを媒体として溶液重合することを特徴とするバーフルオロカーボン重合体の製造方法。

【請求項2】ハイドロクロロフルオロカーボンの沸点が0～250°Cである請求項1記載の方法。

【請求項3】ハイドロクロロフルオロカーボンが炭素数2～4を有する請求項1記載の方法。

【請求項4】ハイドロクロロフルオロカーボンが1-ジクロロ-2, 2, 3, 3, 3-ペニタフルオロプロパン、1, 3-ジクロロ-1, 2, 2, 3, 3-ペニタフルオロプロパン、2, 2-ジクロロ-2, 2, 2-トリフルオロエタン又は2, 2-ジクロロ-2-フルオロエタンである請求項1記載の方法。

【請求項5】スルホン酸型官能基含有バーフルオロカーボンモノマーが、 $CF_3 = CFOCF_2$ ,  $CF(CF_3)OCF_2$ ,  $CF_2SO_2F$ であって、これと共に重合させるバーフルオロオレフィンがテトラフルオロエチレンであり、前者の割合が20重量%である請求項1記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、スルホン酸型官能基を有するバーフルオロカーボン重合体の製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来、 $CF_3 = CFOCF_2$ ,  $CF(CF_3)OCF_2$ ,  $CF_2SO_2F$ の如きスルホン酸型官能基を有するモノマーと $C_2F_5$ などのフルオロオレフィンとの共重合により、高イオン交換容量のバーフルオロカーボン重合体を得る方法として、塊状重合あるいはトリクロロトリフルオロエタンの如きフッ素系溶剤を媒体とする溶液重合が採用されている。

【0003】しかしながら、従来の溶液重合で採用されていたトリクロロトリフルオロエタンの如き、特定のフッ素系溶剤は大気中のオゾンを破壊する恐れから、その使用が制限されることとなっており、それに代わる溶剤の開発が要請されていた。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記大気中のオゾンを破壊する恐れが大きい溶剤を使用せずに、スルホン酸型官能基を有するバーフルオロカルボン酸重合体を容易に且つ高収率で製造できる方法を提供する。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は前述の課題を解決すべくなされたものであり、スルホン酸型官能基含有バーフルオロカーボンモノマーとバーフルオロオレフィンを共重合せしめる方法において、ハイドロクロロフル

オロカーボン（HCFCとも記載する）を媒体として溶液重合することを特徴とするバーフルオロカーボン重合体の製造方法を提供するものである。

【0006】本発明で使用されるHCFCとしては種々のものがあるが、沸点が0°C～250°Cのものが好ましく、更には媒体のリサイクル性や生成ポリマーの乾燥の容易さ、常温での取扱い易さなどの点より、沸点が20°C～200°Cのものが特に好ましい。

【0007】HCFCの構造は線状、分歧状、環状のい

- 10 ずれであってもよいが、炭素数2～4のものが好ましく、1, 1-ジクロロ-2, 2, 3, 3, 3-ペニタフルオロプロパン( $CF_3CF_2CHCl$ , HCFC-225caとも記載する)、1, 3-ジクロロ-1, 2, 2, 3, 3-ペニタフルオロプロパン( $CF_3CFCl$ , HCFC-225cbとも記載する)、2, 2-ジクロロ-2-フルオロエタン( $CFCl_2$ , CHCl, HCFC-141bとも記載する)、1, 1-ジクロロ-2, 2, 2-トリフルオロエタン( $CF_3CHCl$ , CHCl, HCFC-123とも記載する)又はそ  
20 の異性体が性能上及び工業的に入手が容易で安価なものとして特に好ましい。

【0008】本発明において採用されるスルホン酸型官能基含有バーフルオロカーボンモノマーとしては、従来より公知乃至周知のものなどが広範囲にわたって例示され得る。好適なものとしては、一般式 $CF_3 = CF - (OCF_2CFX)_p - (O)_m - (CF_2CFZ)_n - A$  (式中、pは0～3、mは0～3、nは0～12、qは0又は1であり、Xは-F又は-CF<sub>3</sub>、Zは-F又は-CF<sub>3</sub>であり、Aはスルホン酸型官能基である)で表わされるフルオロビニル化合物が例示される。通常は入手容易性などの点から、X及びZは-CF<sub>3</sub>、pは0又は1、mは0、nは0～8、qは0又は1であり、またAは共重合反応性などから-SO<sub>2</sub>Fが好ましい。

【0009】上記フルオロビニル化合物の好ましい代表例としては、  
 $CF_3 = CFO(CF_3)_{1-p}SO_2F$ ,  
 $CF_3 = CFOCF_2, CFO(CF_3)_{1-p}SO_2F$ ,  
 $CF_3 = CF(CF_3)_{0-p}SO_2F$ ,  
 $CF_3 = CF(OCF_2CF(CF_3))_{1-p}SO_2F$ 等があげられる。

【0010】本発明においては、テトラフルオロエチレンと上述の如きスルホン酸型官能基含有バーフルオロカーボンモノマーとが媒体HCFC中に共重合せしめられるが、スルホン酸型官能基含有バーフルオロカーボンモノマーを二種以上で使用できるだけでなく、これらモノマーの他に、他の成分、例えばカルボン酸型官能基含有バーフルオロカーボンモノマー、 $CF_3 = CFOR$ ,  
50 ( $R$ は炭素数1～10のバーフルオアルキル基を示

す)、あるいは $\text{CF}_2 = \text{C}\text{F} - \text{C}\text{F} = \text{C}\text{F}_2$ 、 $\text{CF}_2 = \text{C}\text{F}(\text{C}\text{F}_2)_n$ 、 $\text{OC}\text{F} = \text{C}\text{F}_2$ の如きジビニルモノマーなどの一種又は二種以上を併用することもできる。

【0011】しかして、本発明においては、媒体HFC中の共重合によりスルホン酸型官能基含有パーフルオロカーボンモノマーが高割合で共重合したパーフルオロカーボン重合体を目的としているので、通常は該スルホン酸型官能基含有パーフルオロカーボンモノマーの共重合割合が20重量%以上であるパーフルオロカーボン重合体を生成せしめるべく、上記各種モノマーの使用割合を選定するのが望ましい。特に、スルホン酸型官能基含有パーフルオロカーボンモノマーの共重合割合が25～60重量%程度のパーフルオロカーボン重合体を生成せしめるべく、選定されるのが好ましい。

【0012】本発明により得られるスルホン酸型パーフルオロカーボン重合体をイオン交換膜として使用する場合には、そのイオン交換容量は、0.5～2.0ミリ当量グラム乾燥樹脂という広い範囲から選択されるが、以下に述べる如き条件を採用することにより、イオン交換容量を大きくしても、生成共重合体の分子量を高くでき、したがって共重合体の機械的性質や耐久性は低下することがないのである。イオン交換容量は、上記の範囲でも、共重合体の種類に応じて異なるが、好ましくは0.6ミリ当量/グラム乾燥樹脂以上、特に0.7ミリ当量/グラム乾燥樹脂以上の場合が、イオン交換膜としての機械的性質及び電気化学的性能上好ましい。

【0013】また、本発明で得られるスルホン酸型パーフルオロカーボン重合体の分子量は、イオン交換膜としての機械的性能及び製膜性と関係するので重要であり、 $T_g$ の値で表示すると、150°C以上、好ましくは170～340°C、特に180～280°C程度とするのが好適である。

【0014】本明細書中において「 $T_g$ 」なる言葉は、次のように定義されるものである。即ち、共重合体の分子量に関係する容量流速 $100 \text{ mm}^3/\text{秒}$ を示す温度が $T_g$ と定義される。ここにおいて容量流速は、共重合体を $30 \text{ kg}/\text{cm}^2$ 加圧下、一定温度の径1mm、長さ2mmのオリフィスから溶融流出せしめ、流出する共重合体量を $\text{mm}^3/\text{秒}$ の単位で示したものである。なお、「イオン交換容量」は、次のようにして求めた。

【0015】即ち、H型の陽イオン交換樹脂膜を、1NのHCl中で60°C、5時間放置し、完全にH型に転換し、HClが残存しないように水で充分洗浄した。その後、このH型の膜0.5gを、0.1NのNaOH 25mlに水を25ml加えてなる溶液中に、室温で2日間静置した。次いで膜を取り出して、溶液中のNaOHの量を0.1NのHClで逆滴定することにより求めるものである。

【0016】本発明においては、スルホン酸型モノマー

など官能性单量体とパーフルオロオレフィンとの共重合反応を、HFCの使用量をHFC/官能性单量体の重量比で20/1以下にし、好ましくは10/1以下に制御して実施することが好適である。HFCの使用量が多すぎる場合には、反応装置の大型化あるいは共重合体分離回収など作業操作面の不利があげられる。

【0017】次に、本発明においては、 $1 \text{ kg}/\text{cm}^2$ 以上の共重合反応圧力を採用することが好適である。共重合反応圧力が低すぎると、生成共重合体のイオン交換容量が高くなり、含水量増大などによる機械的強度、イオン交換性能の低下傾向が増大することになる。

【0018】なお、共重合反応圧力は、工業的実施における反応装置上又は作業操作上などを考慮して、 $50 \text{ kg}/\text{cm}^2$ 以下から選定されるのが望ましい。かかる範囲よりも高い共重合反応圧力の採用は可能であるが、本発明の目的を比例的に向上せしめ得るものではない。したがって、本発明においては、共重合反応圧力を2～50kg/cm<sup>2</sup>、好ましくは2～30kg/cm<sup>2</sup>の範囲から選定するのが最適である。

【0019】本発明の共重合反応に際しては、前記反応条件の他の条件や操作は、特に限定されることなく広い範囲にわたって採用され得る。例えば、共重合反応温度は、重量開始源の種類や反応モル比などにより最適値が選定され得るが、通常は余りに高温度や低温度は工業的実施に対して不利となるので、20～90°C、好ましくは30～80°C程度から選定される。

【0020】しかし、本発明において重合開始源としては、前記の好適な反応温度において高い活性を示すものを選定するのが望ましい。例えば、室温以下でも高活性の電離性放射線を採用することもできるが、通常はアゾ化合物やバーオキシ化合物を採用する方が工業的実施に対して有利である。

【0021】本発明で好適に採用される重合開始源は前記共重合反応条件下に10～90°C程度で高活性を示すジコハク酸バーオキサイド、ベンゾイルバーオキサイド、ラウロイルバーオキサイド、ジベンタフルオロプロピオニルバーオキサイド等のジアシルバーオキサイド、2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)塩酸塩、4,4'-アゾビス(4-シアノワレリアン酸)、アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物、t-ブチルバーオキシソブチレート、t-ブチルバーオキシビペレート等のバーオキシエステル類、ジイソプロピルバーオキシジカーポネート、ジ-2-エチルヘキシルバーオキシジカーポネート等のバーオキシジカーポネート、ジイソプロピルベンゼンハイドロバーオキサイド等のハイドロバーオキサイド類である。

【0022】本発明においては、重合開始源濃度は、全

モノマーに対して0.0001～3重量%、好ましくは0.0001～2.0重量%程度である。開始源濃度を下げることによって、生成共重合体の分子量を高めることができたり、高イオン交換容量を保持することが可能である。開始源濃度を余りに高くすると、分子量の低下傾向が増し、高イオン交換容量で高分子量の共重合体の生成に対して不利となる。その他通常の溶液重合において用いられる分子量調整剤等を添加することもできる。また、本発明における共重合反応を阻害しないもので、連鎖移動の少ないものであれば、不活性有機溶媒を添加することもできる。

【0023】しかして、本発明においては、生成共重合体濃度を40重量%以下、好ましくは30重量%以下に制御して実施するのが好適である。余りに高濃度になると、共重合体組成の不均一性の増大、重合トルクの増大などによる攪拌の停止などの難点が認められる。

【0024】本発明で製造されるスルホン酸型バーフルオロカーボン重量体は、種々の分野で使用されるが、例えばイオン交換膜として好適に使用される。イオン交換膜に使用する場合、スルホン酸型バーフルオロカーボン重量体は、適宜手段にて製膜され得る。例えば、必要により官能基を加水分解でスルホン酸基に転換するが、かかる加水分解処理は製膜前でも製膜後でも可能である。通常は製膜後に加水分解処理する方が望ましい。製膜手段には種々のものが採用可能であり、例えば加熱熔融成形、ラテックス成形、適当な溶液に溶解させての注型成形など公知乃至周知の方法を適宜採用し得る。更に、異なるイオン交換容量を有する膜或いはカルボン酸基等の異なる官能基を有する膜と2層以上に積層することも可能である。また、クロス、繊維、不織布等による補強を加えることもできる。

【0025】本発明で製造されるスルホン酸型バーフルオロカーボン重合体からのイオン交換膜は、種々の優れた性能を有するために、各種分野、目的、用途などに広範囲に採用され得る。例えば、拡散透析、オゾン発生電解、電解還元、燃料電池の隔膜、高分子触媒などとして、特に耐触性が要求される分野で好適に使用される。なかでも、アルカリ電解用の陽イオン交換膜として使う場合には、カルボン酸型膜との積層膜などにおいて高い性能を発揮し得るものである。

【0026】例えば、上記のような陽イオン交換膜にて、陽極と陰極とを区画して陽極室と陰極室とを構成し、陽極室に塩化アルカリ水溶液を供給して電解し、陰極室から水酸化アルカリを得る所謂二室型槽の場合でも、2規定以上の濃度の塩化ナトリム水溶液を原料にして5～50A/dm<sup>2</sup>の電流密度で電解することにより、30%以上の高濃度の水酸化ナトリウムが高い電流効率と低い槽電圧で長期にわたって安定して製造できる。

【0027】次に、本発明の実施例について、更に具体

的に説明するが、かかる説明によって本発明が限定されるものでないことは勿論である。

【0028】

【実施例】

【実施例1】HCFC-225ca及びHCFC-225cbを各50重量%含有するHCFC-225 64.8g、アゾビスイソブチロニトリル 0.08g及びCF<sub>3</sub>=CFOCF<sub>2</sub> CF(CF<sub>3</sub>)OCF<sub>2</sub> CF<sub>3</sub> SO<sub>2</sub>F 92.2gを内容積0.2リットルのステンレス製オートクレーブに仕込み液体窒素で充分脱気した後、70°Cとし、テトラフルオロエチレンを10.6kg/cm<sup>2</sup>迄仕込み重合を開始させた。反応中は系外よりテトラフルオロエチレンを導入し、圧力を一定に保持した。10時間後に未反応のテトラフルオロエチレンをバージして重合を終了させ、得られたポリマー溶液をメタノールで凝集し、洗浄乾燥を行って27.9gの共重合体を得た。

【0029】該共重合体のイオン交換容量は1.0ミリ当量/グラム乾燥樹脂であった。該共重合体を250°Cでプレス製膜すると強靭なフィルムが得られ、25%NaOH水溶液で加水分解するとスルホン酸型イオン交換膜が得られた。

【0030】【実施例2】HCFC-225caとHCFC-225cb 64.8gを用いる以外は実施例1と同様にして重合、後処理を行ったところ、得られた共重合体のイオン交換容量は0.96ミリ当量/グラム乾燥樹脂であった。

【0031】【実施例3】重合温度を60°C、重合圧力を9.2kg/cm<sup>2</sup>とする以外は実施例1と同様にして重合、後処理を行ったところ、得られた共重合体のイオン交換容量は0.92ミリ当量/グラム乾燥樹脂であった。

【0032】【実施例4】HCFC-123 60.1g、AIBN 0.08g及びCF<sub>3</sub>=CFOCF<sub>2</sub> CF(CF<sub>3</sub>)OCF<sub>2</sub> CF<sub>3</sub> SO<sub>2</sub>F 92.2gを内容積0.2リットルのステンレス製オートクレーブに仕込み、液体窒素で充分脱気した後、70°Cとし、テトラフルオロエチレンを10.6kg/cm<sup>2</sup>迄仕込み重合を開始させた。反応中は系外よりテトラフルオロエチレンを導入し、圧力を一定に保持し、8時間後に未反応のテトラフルオロエチレンをバージして重合を終了させ、得られたポリマー溶液をメタノールで凝集し、洗浄乾燥を行って17gの共重合体を得た。

【0033】該共重合体のイオン交換容量は1.05ミリ当量/グラム乾燥樹脂であった。該共重合体を25%NaOH水溶液で加水分解するとスルホン酸型イオン交換膜が得られた。

【0034】

【発明の効果】本発明は、HCFCを重合溶剤として用

(5)

7

いることによりスルホン酸型官能基を有するバーフルオロカルボン共重合体を容易にかつ、高収率で製造すること

特開平6-234816

8

とが可能となり、特定フロンを使用せずオゾン破壊の恐れの少ない製造法が提供される。

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第3区分

【発行日】平成10年(1998)10月20日

【公開番号】特開平6-234816

【公開日】平成6年(1994)8月23日

【年通号数】公開特許公報6-2349

【出願番号】特願平5-31241

【国際特許分類第6版】

C08F 214/18 MKK

2/06 MBA

ZAB

214/26 MKQ

216/14 MKZ

【F I】

C08F 214/18 MKK

2/06 MBA

ZAB

214/26 MKQ

216/14 MKZ

【手続補正書】

【提出日】平成9年5月6日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】スルホン酸型官能基含有バーフルオロカーボンモノマーとバーフルオロオレフィンを共重合せしめる方法において、沸点が0～250°Cであり、炭素数が2～4であるハイドロクロロフルオロカーボンを媒体として溶液重合することを特徴とするバーフルオロカーボン重合体の製造方法。

【請求項2】ハイドロクロロフルオロカーボンが1,1-ジクロロ-2,2,3,3,3-ペンタフルオロプロパン、1,3-ジクロロ-1,2,2,3,3-ペンタフルオロプロパン、1,1-ジクロロ-2,2,2-トリフルオロエタン又は2,2-ジクロロ-2-フルオロエタンである請求項1記載の方法。

【請求項3】スルホン酸型官能基含有バーフルオロカーボンモノマーが、 $\text{CF}_3 = \text{CFOCF}_2$ 、 $\text{CF}(\text{CF}_3)_2\text{OCF}_2$ 、 $\text{CF}(\text{CF}_3)_2\text{SO}_2\text{F}$ であって、これと共重合させるバーフルオロオレフィンがテトラフルオロエチレンであり、前者の共重合割合が20重量%以上である請求項1又は2記載の方法。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0005

【補正方法】変更

【補正内容】

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は前述の課題を解決すべくなされたものであり、スルホン酸型官能基含有バーフルオロカーボンモノマーとバーフルオロオレフィンを共重合せしめる方法において、沸点が0～250°Cであり、炭素数が2～4であるハイドロクロロフルオロカーボン(HCFCとも記載する)を媒体として溶液重合することを特徴とするバーフルオロカーボン重合体の製造方法を提供するものである。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0006

【補正方法】変更

【補正内容】

【0006】本発明で使用されるHCFCとしては種々のものがあるが、沸点が0°C～250°Cのものが用いられ、媒体のリサイクル性や生成ポリマーの乾燥の容易さ、常温での取扱い易さなどの点より、沸点が20°C～200°Cのものが特に好ましい。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0007

【補正方法】変更

【補正内容】

【0007】HCFCの構造は線状、分歧状、環状のいずれであってもよいが、好ましくは、1,1-ジクロロ

-2, 2, 3, 3, 3-ベンタフルオロプロパン (CF<sub>3</sub>, CF<sub>2</sub>, CHCl<sub>2</sub>, HCFC-225caとも記載する)、1, 3-ジクロロ-1, 2, 2, 3, 3-ベンタフルオロプロパン (CF<sub>3</sub>, ClCF<sub>2</sub>, CHClF, HCFC-225cbとも記載する)、2, 2-ジクロロ-2-フルオロエタン (CFCI, CH<sub>2</sub>, HCFC-141bとも記載する) 又は1, 1-ジクロロ-2, 2, 2-トリフルオロエタン (CF<sub>3</sub>, CHCl<sub>2</sub>, HCFC-123とも記載する) の使用が、性能上及び工業的に入手が容易で安価なものとして適切である。

## 【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0009

【補正方法】変更

【補正内容】

【0009】上記フルオロビニル化合物の好ましい代表例としては、CF<sub>3</sub>=CFO(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>F, CF<sub>2</sub>=CFOCF<sub>2</sub>, CF(CF<sub>3</sub>)O(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>F, CF<sub>2</sub>=CF(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>F, CF<sub>2</sub>=CFO(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>F等があげられる。

## 【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0010

【補正方法】変更

【補正内容】

【0010】本発明においては、テトラフルオロエチレンなどのバーフルオロオレフィンと上述の如きスルホン酸型官能基含有バーフルオロカーボンモノマーとが媒体HCFC中に共重合せしめられるが、スルホン酸型官能基含有バーフルオロカーボンモノマーを二種以上で使用できるだけでなく、これらモノマーの他に、他の成分、例えばカルボン酸型官能基含有バーフルオロカーボンモノマー、CF<sub>3</sub>=CFOR<sub>1</sub> (R<sub>1</sub>は炭素数1~10のバーフルオロアルキル基を示す)、あるいはCF<sub>3</sub>=CF-CF=CF<sub>3</sub>、CF<sub>3</sub>=CFO(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, OCFO=CF<sub>3</sub>の如きジビニルモノマーなどの一種又は二種以上を併用することもできる。

## 【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0019

【補正方法】変更

【補正内容】

【0019】本発明の共重合反応に際しては、前記反応条件の他の条件や操作は、特に限定されることなく広い

範囲にわたって採用され得る。例えば、共重合反応温度は、重合開始源の種類や反応モル比などにより最適値が選定され得るが、通常は余りに高温度や低温度は工業的実施に対して不利となるので、20~90°C、好ましくは30~80°C程度から選定される。

## 【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0021

【補正方法】変更

【補正内容】

【0021】本発明で好適に採用される重合開始源は前記共重合反応条件下に10~90°C程度で高活性を示すジコハク酸バーオキサイド、ベンゾイルバーオキサイド、ラウロイルバーオキサイド、ビス(ベンタフルオロプロピオニル)バーオキサイド等のジアシルバーオキサイド、2, 2'-アゾビス(2-アミノプロパン)塩酸塩、4, 4'-アゾビス(4-シアノワレリアン酸)、アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物、t-ブチルバーオキシソブチレート、t-ブチルバーオキシビラレート等のバーオキシエステル類、ジイソプロピルバーオキシジカーポネート、ジ-2-エチルヘキシリバーオキシジカーポネート等のバーオキシジカーポネート、ジイソプロピルベンゼンハイドロバーオキサイド等のハイドロバーオキサイド類である。

## 【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0028

【補正方法】変更

【補正内容】

【0028】

【実施例】

【実施例1】HCFC-225ca及びHCFC-225cbを各50重量%含有するHCFC-225 64.8g、アゾビスイソブチロニトリル(以下、AIBNといふ) 0.08g及びCF<sub>3</sub>=CFOCF<sub>2</sub>, CF(CF<sub>3</sub>)OCF<sub>2</sub>, CF<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>F 92.2gを内容積0.2リットルのステンレス製オートクレーブに仕込み液体窒素で充分脱気した後、70°Cとし、テトラフルオロエチレンを10.6kg/cm<sup>2</sup>迄仕込み重合を開始させた。反応中は系外よりテトラフルオロエチレンを導入し、圧力を一定に保持した。10時間後に未反応のテトラフルオロエチレンをバージして重合を終了させ、得られたポリマー溶液をメタノールで凝集し、洗浄乾燥を行って27.9gの共重合体を得た。